

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

21 Aktenzeichen: 199 51 008.3  
22 Anmeldetag: 22. 10. 1999  
43 Offenlegungstag: 26. 4. 2001

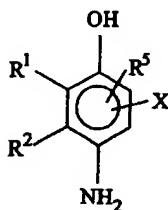
71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Rose, David, Dr., 40723 Hilden, DE

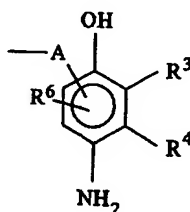
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

64 Neue Aminophenol-Derivate und deren Verwendung

67 Aminophenol-Derivate der allgemeinen Formel (I) mit dem Substituenten X der allgemeinen Formel (II),



(I)



(II)

wobei wenigstens einer der beiden Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und wenigstens einer der beiden Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> steht für

- eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe,
- eine C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppe,
- eine C<sub>1-4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe,
- eine C<sub>3-4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe,
- -C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>OC<sub>b</sub>H<sub>2b+1</sub> mit a = 1-3 und b = 1-3,
- eine Allylgruppe,
- ein Halogenatom,
- -O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>,
- -CH=CH-COOZ mit Z = H oder ein physiologisch verträgliches anorganisches oder organisches Kation und der andere Rest gegebenenfalls für Wasserstoff stehen kann,
- und in denen die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> stehen für

- Wasserstoff,
- eine C<sub>1-3</sub>-Alkylgruppe oder
- eine C<sub>1-3</sub>-Alkoxygruppe,
- und in denen -A- steht für jeweils eine der Gruppen
- -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> mit x = 1-4,
- -CH<sub>2</sub>-c(CH<sub>3</sub>)<sub>c</sub>- mit c = 1-2,
- -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O- mit y = 1-4,
- -O-(C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>(OH)<sub>z</sub>)-O- mit n = 1-10 und z = 1 oder, wenn n größer oder gleich 3 ist, = 2,...

Die Erfindung betrifft neue Aminophenol-Derivate, deren Verwendung zum Färben keratinischer Fasern sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel.

- 5 Menschliches Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Übliche Haarfärbemittel werden, je nach gewünschter Farbe bzw. Dauerhaftigkeit der Färbung, entweder auf Basis von Oxidationsfarbstoffen oder auf Basis von direktziehenden Farbstoffen formuliert. Häufig werden auch Kombinationen von Oxidationsfarbstoffen und direktziehenden Farbstoffen zur Erzielung spezieller Nuancen eingesetzt.

- Gute Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Farbstärke aus. Weiterhin sind gute Schweiß-, Wärme-, Dauerwell-, Wasch- und Lichtechtheit gewünscht. Ferner sollten sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Es ist auch von Vorteil, wenn die Substanzen eine hohe Löslichkeit in verschiedenen Basisformulierungen besitzen.

- 15 Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampoonieren in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so daß dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare "Entfärbung" eintritt.

- 20 Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeargebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muß üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; weiterhin werden in vielen Fällen direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet. Eine Frisur weist normalerweise Haare oder Haarzonen unterschiedlichen Alters und Schädigungsgrades auf. Ein Beispiel dafür sind lange Haare, bei denen die lange Zeit allen möglichen Umwelteinflüssen ausgesetzten Haarspitzen in der Regel deutlich stärker geschädigt sind als die relativ frisch nachgewachsenen Haarzonen. An ein Oxidationsfärbemittel wird also auch die Anforderung eines hohen Egalisiervermögens gestellt, um eine dauerhaft gleichmäßige Haarfärbung zu erhalten.

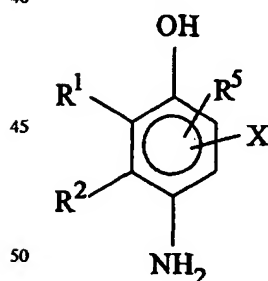
Es besteht daher weiterhin der Bedarf an neuen, verbesserten Farbstoffkomponenten.

- Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass spezielle Aminophenol-Derivate die an die Entwicklerkomponenten eines Oxidationsfärbemittels gestellten Anforderungen in hohem Maße erfüllen.

- 35 Einige Aminophenol-Derivate sind dem Fachmann bereits aus der DE-196 07 751 A1 als Entwicklerkomponenten für Oxidationsfärbemittel bekannt. Diese Schrift gibt aber keine Hinweise auf die erfindungsgemäßen Verbindungen.

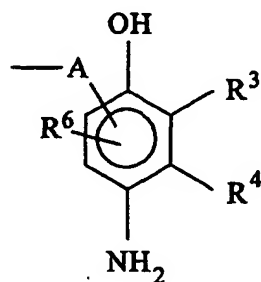
- Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Aminophenol-Derivate der allgemeinen Formel (I) mit dem Substituenten X der allgemeinen Formel (II),

40



50

(I)



(II)

- wobei wenigstens einer der beiden Reste  $R^1$  und  $R^2$  und wenigstens einer der beiden Reste  $R^3$  und  $R^4$  steht für eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, eine  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_{1-4}$ -Monohydroxyalkylgruppe, eine  $C_{3-4}$ -Dihydroxyalkylgruppe,  $-C_aH_{2a}OC_bH_{2b+1}$  mit  $a = 1-3$  und  $b = 1-3$ , eine Allylgruppe, ein Halogenatom,  $-O-CH_2-CH=CH_2$  oder für  $-CH=CH-COOZ$  mit  $Z = H$  oder einem physiologisch verträglichen anorganischen oder organischen Kation und der andere Rest gegebenenfalls für Wasserstoff stehen kann, und in denen die Reste  $R^5$  und  $R^6$  stehen für Wasserstoff, eine  $C_{1-3}$ -Alkylgruppe, eine  $C_{1-3}$ -Alkoxygruppe, und in denen -A- steht für jeweils eine der Gruppen  $-(CH_2)_x$  mit  $x = 1-4$ ,  $-CH_2-c(CH_3)_c-$  mit  $c = 1-2$ ,  $-O-(CH_2)_y-O-$  mit  $y = 1-4$ ,  $-O-(C_nH_{2n}-Z(OH)_z)-O-$  mit  $n = 1-10$  und  $z = 1$  oder, wenn  $n$  größer oder gleich 3 ist, 2,  $-O-(C_2H_4-O)_u-$  mit  $u = 1-4$  oder  $-O-(C_3H_6-O)_v-$  mit  $v = 1-4$ .

- 65 Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylgruppen, die Methylgruppe ist besonders bevorzugt. Eine erfindungsgemäß bevorzugte  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxygruppe ist beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Beispiele für eine  $C_{1-4}$ -Monohydroxyalkylgruppe sind eine Hydroxymethyl- oder eine

Hydroxyethyl-Gruppe. Beispiele für eine Alkoxyalkylgruppe der allgemeinen Formel  $-C_nH_{2n}OC_kH_{2k+1}$  sind eine Methoxymethyl- oder eine Methoxyethyl-Gruppe. Beispiele für ein Halogenatom sind erfindungsgemäß ein F-, ein Cl- oder ein Br-Atom, ein F- oder ein Cl-Atom sind besonders bevorzugt.

Beispiele für physiologisch verträgliche anorganische Kationen sind die Kationen von Natrium, Kalium und Lithium sowie das Ammoniumion. Besonders bevorzugt sind das Natriumkation und das Ammoniumion. Als physiologisch verträgliche organische Kationen ist Mono-, Di- oder Tri- $C_{1-4}$ -Hydroxyalkylammonium erfindungsgemäß bevorzugt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen -A- für eine  $-CH_2-$ -Gruppe steht. Unter den Verbindungen, die Hydroxyalkyl-Diether darstellen, sind solche bevorzugt, bei denen n für eine Zahl von 1 bis 6 steht und die eine Hydroxygruppe an der aliphatischen Kette aufweisen, beispielsweise eine Monohydroxypropyldiethergruppe.

Als erfindungsgemäß besonders geeignet haben sich die Aminophenol-Derivate gemäß Formel (I) erwiesen, bei denen sowohl  $R^2$  als auch  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  für Wasserstoff stehen.

Weiterhin sind Verbindungen der Formel (I) bevorzugt, bei denen die Verknüpfung der beiden Aminophenol-Kerne in ortho-Stellung zu beiden OH-Gruppen erfolgt.

Im Sinne der Gesamterfindung bevorzugte Verbindungen sind 4-Amino-6-((5-amino-2-hydroxy-3-methylphenyl)methyl)-2-methylphenol, 4-Amino-6-((5-amino-3-ethyl-2-hydroxyphenyl)methyl)-2-methylphenol, 4-Amino-2-((5-amino-2-hydroxy-3-methylphenyl)methyl)-5-methylphenol, 4-Amino-2-((5-amino-2-hydroxy-4-methylphenyl)methyl)-5-methylphenol, 4-Amino-2-((5-amino-2-hydroxy-4-propylphenyl)methyl)-3-ethylphenol, 4-Amino-6-((5-amino-2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methyl)-2-prop-2-enylphenol, 4-Amino-6-((5-amino-2-hydroxy-3-(2-methoxyethyl)phenyl)methyl)-2-methylphenol, 4-Amino-2-((5-amino-3-fluoro-2-hydroxyphenyl)methyl)-5-chlorophenol, 4-Amino-2-((5-amino-2-hydroxy-6-methoxyphenyl)methyl)-3-methoxyphenol, 4-Amino-2-((5-amino-2-hydroxy-3-methylphenyl)methyl)-5-chlorophenol, 4-Amino-2-((5-amino-2-hydroxy-4-(2-methoxyethyl)phenyl)methyl)-5-chloro-3-propylphenol, 4-Amino-2-(1-(5-amino-3-chloro-2-hydroxyphenyl)-isopropyl)-5-chlorophenol, 4-Amino-6-((5-amino-2-hydroxy-3,4-dimethylphenyl)methyl)-2,3-dimethylphenol, 4-Amino-2-((5-amino-3-chloro-2-hydroxy-4-methylphenyl)methyl)-5-fluoro-3-methylphenol, 4-Amino-2-((5-amino-2-hydroxy-4-methyl-3-prop-2-enylphenyl)methyl)-6-fluoro-3-methylphenol, 4-Amino-2-(1-(5-amino-2-hydroxy-3-(2-hydroxyethyl)phenyl)-isopropyl)-5-(2-hydroxyethyl)phenol und 3-(5-amino-3-((5-amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)-2-hydroxyphenyl)methyl)-2-hydroxyphenyl)propan-1,2-diol.

Besonders hervorragend geeignet im Sinne der Gesamterfindung ist 4-Amino-6-((5-amino-2-hydroxy-3-methylphenyl)methyl)-2-methylphenol.

Da es sich bei allen erfindungsgemäßen Substanzen um Amino-Verbindungen handelt, lassen sich aus diesen in üblicher Weise die bekannten Säureadditionssalze herstellen. Alle Aussagen dieser Schrift und demgemäß der beanspruchte Schutzbereich beziehen sich daher sowohl auf die in freier Form vorliegenden Aminophenol-Derivate gemäß Formel (I) als auch auf deren wasserlösliche, physiologisch verträgliche Salze. Beispiele für solche Salze sind die Hydrochloride, die Hydrobromide, die Sulfate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate, wobei die Hydrochloride bevorzugt sind.

Diese Verbindungen lassen sich mit bekannten organischen Synthesemethoden herstellen. Bezüglich der Einzelheiten wird ausdrücklich auf das im Beispielteil dargestellte Synthesebeispiel verwiesen.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der vorgenannten Aminophenol-Derivate als Entwickler-Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schließlich Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, die als Entwickler-Komponente eines der vorgenannten Aminophenol-Derivate enthält.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel enthalten die erfindungsgemäßen Entwickler-Komponenten und können gewünschtenfalls noch weitere Entwickler-Komponenten sowie Kuppler-Komponenten enthalten.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 931 bzw. WO 94/08970, wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

Besonders vorteilhafte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylre-

sorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.  
Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

- 5     – m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methyl-amino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- 10    – o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diamino-phenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- 15    – Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- 20    – Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
- 25    – Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolinderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

30     Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoessäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel.

40     Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

      Weitere in den erfindungsgemäßen Färbemitteln enthaltene Farbstoffkomponenten können auch Indole und Indoline, sowie deren physiologisch verträgliche Salze, sein. Bevorzugte Beispiele sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol. Weiterhin bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin.

50     Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeargebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

55     Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärb- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248–250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264–267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrsg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

60     Bei Haarfärbemitteln, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im

Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von w-Aminosäuren wie o-Aminocapronsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

Zur Ausbildung der eigentlichen Haarfarben aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten können übliche Oxidationsmittel, wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel. So können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels dann unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann – gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung – die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Unabhängig davon, welches der oben genannten Vorgehen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt wird, kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Al^{3+}$ . Besonders geeignet sind dabei  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Mn^{2+}$ . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Mitteln alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Amidethercarboxylate der Formel  $[R-NH-(CH_2-CH_2O)_n-CH_2-COO]_mZ$ , in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 2 bis 29 C-Atomen, n für ganze Zahlen von 1 bis 10, m für die Zahlen 1 oder 2 und Z für ein Kation aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle steht,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobornsteinsäuremono- und dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobornsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefin sulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfobettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,

- Gemischte oberflächenaktive Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- 5 - Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen,
- Kokosmonoglyceridsulfate.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül, sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen sowie Seifen.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- 15 - Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 1 S C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- 20 - C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester sowie
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

25 Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel RO-(Z)<sub>x</sub>. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest R enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl.

30 Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

35 Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R

- im wesentlichen aus C<sub>8</sub>- und C<sub>10</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylgruppen,
- 40 - im wesentlichen aus C<sub>8</sub> bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1;1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, daß eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

55 Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO<sup>-</sup> oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

65 Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer



Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen, Esterquats und Amidoamine.

Bevorzugte quartäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepanex®, Dehyquat® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquat® F-75 und Dehyquat® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyldimethylamin dar.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Die erfindungsgemäß verwendeten Oxidationsfärbemittel enthalten gemäß einer bevorzugten Ausführungsform einen Pflegestoff. Dieser Pflegestoff ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Polymeren, Silikonen und Proteinhydrolysaten sowie deren Derivaten gebildet wird.

Eine erste Gruppe von kationischen Polymeren sind die sogenannten "temporär kationischen" Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt.

Unter den kationischen Polymeren sind aber die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als "permanent kationisch" werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-aminomodifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amid- von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat® 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat® 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat® 734 und Gafquat® 755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden,



- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

5 Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), Polyquaternium-32, Polyquaternium-35 und Polyquaternium-37 (Handelsprodukte z. B. Salcare SC 92 und Salcare®SC 95) bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®IIS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

10 Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate, polymere Dimethyldiallylammoniumsalze, Polyquaternium-27 und deren Copolymere sowie Polymere vom Typ Polyquaternium-2. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, und Polymere vom Typ Polyquaternium-2, insbesondere das Handelsprodukt Mirapol®A-15, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Die kationischen Polymeren sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

15 Geeignet als Pflegestoff in Kombination mit oder alternativ zu kationischen Polymeren sind auch Ampho-Polymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d. h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO<sup>-</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen enthalten, und solche Polymeren zusammengefaßt, die -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen ist. Terpolymere von Acrylsäure, Methacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat®2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere.

20 Erfindungsgemäß verwendbare Pflegestoffe sind weiterhin Silikonöle und Silikon-Gums, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte DC 344 und DC 345 von Dow Corning, Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-aminomodifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80) und das Handelsprodukt Fancorsil® LIM-1. Ein geeignetes anionisches Silikonöl ist das Produkt Dow Corning®1784.

Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden.

40 Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs eingesetzt werden. Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Dehylan® (Henkel), Promois® (Interorgana), Collapurin® (Henkel), Nutrilan® (Grünau), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) und Kerasol® (Croda) vertrieben.

45 Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Solche Produkte sind beispielsweise unter den Warenzeichen Gluadin® (Henkel), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex) und Crotein® (Croda) erhältlich.

Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische eingesetzt werden. Ebenfalls möglich, wenngleich weniger bevorzugt, ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder kationisch derivatisiert. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Bezeichnungen Lamapon® (Henkel), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda), Crotein® (Croda), Lamequat® und Croquat® vertrieben.

Die Proteinhydrolysate oder deren Derivate sind in den erfindungsgemäß verwendeten Oxidationsfärbemitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Neben dem Oxidationsmittel und den weiteren, oben genannten bevorzugten Komponenten können die Oxidationsfärbemittel prinzipiell alle weiteren, dem Fachmann für solche kosmetischen Mittel bekannten Komponenten enthalten.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- 60
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Töne wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
  - 65 - Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
  - haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline,
  - Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
  - Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethy-

lenglykol,

- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Bisabolol, Pflanzenextrakte und Vitamine
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. K. H. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

### Beispiele

#### 1. Synthesebeispiel

Synthese von 4-Amino-6-((5-amino-2-hydroxy-3-methylphenyl)methyl)-2-methylphenol · 2 HCl

Eine ethanolische Lösung der 6-((2-hydroxy-3-methyl-5-nitrophenyl)methyl)-2-methyl-4-nitrophenol (hergestellt nach Makrom. Chem. 135, 97-106, 1970) wurde in Gegenwart von 5 g Pd/Aktivkohle hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde die Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach dem Einengen bis zur Trockne erhielt man die gewünschte Substanz als farblose Kristalle.

#### 2. Ausführungsbeispiele der Ausfärbungen

Alle Mengenangaben in den Beispielen sind Gewichtsteile.

##### 2.1 Herstellung der Färbecreme

###### Teilmischung A

Hydrenol® D <sup>1</sup>	8,50 g
Lorol® techn. <sup>2</sup>	2,00 g
Eumulgin® B2 <sup>3</sup>	0,75 g
Texapon® NSO <sup>4</sup>	20,00 g
Dehyton® K <sup>5</sup>	12,50 g
Wasser	30,00 g

<sup>1</sup> C<sub>16-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (HENKEL)

<sup>2</sup> C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (HENKEL)

<sup>3</sup> Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (HENKEL)

<sup>4</sup> Lauryl ethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

<sup>5</sup> N,N-Dimethyl-N-(C<sub>8-18</sub>-kokosamidopropyl)ammoniumacetobetain (ca. 30% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (HENKEL)

Die Substanzen Hydrenol D, Lorol und Eumulgin B2 wurden bei 80°C aufgeschmolzen, mit dem 80°C heißem Was-

ser, enthaltend Texapon NSO und Dehyton K, vermischt und unter starkem Rühren emulgiert. Danach wurde die Emulsion unter schwachem Rühren abgekühlt.

#### Teilmischung B

5	Natriumsulfit	1,00 g
	Ammoniumsulfat	1,00 g
	Farbstoffvorprodukte	jeweils 7,5 mmol
	Ammoniak (25%ige Lösung)	ad pH = 10,0
10	Wasser	10,00 g

Die Farbstoffvorprodukte wurden in dem 50°C heißem Wasser unter Zugabe von Natriumsulfit, Ammoniumsulfat und Ammoniak gelöst.

- 15 Die Farbstoffvorproduktlösung (Teilmischung B) wurde zur Emulsion (Teilmischung A) gegeben, mit Ammoniak auf pH = 10 eingestellt und mit Wasser auf 100 g aufgefüllt. Es wurde bis zum Erreichen der Raumtemperatur weitergeführt.

#### 2.2 Färbung der keratinischen Fasern

- 20 Die so erhaltene Färbecreme wurde im Verhältnis 2 : 1 mit einer 3%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung vermischt und auf 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 80% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaares (Kerling) aufgetragen. Nach 30 min Einwirkzeit bei 32°C wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Für die Ausfärbungen wurden folgende Kuppler-Komponenten verwendet:

- 25
- 2-Methyl-5-aminophenol (K1)
  - 1-Naphthol (K2)
  - 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol (K3)
  - 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)propan (K4)
  - 30 - 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)phenol (K5)

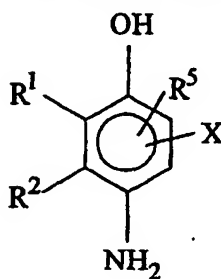
Mit 4-Amino-6-((5-amino-2-hydroxy-3-methylphenyl)methyl)-2-methylphenol · 2 HCl als Entwickler wurden folgende Ausfärbungen gefunden:

35	Kuppler	Nuance des gefärbten Haares
	K1	rotbraun
	K2	violettbraun
	K3	graurot
	K4	dunkelviolett
40	K5	dunkelbraun

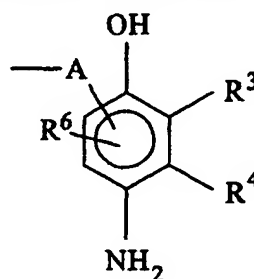
Die Anfärbungen zeichneten sich durch hohe Waschechtheit und leuchtende Farben aus.

#### Patentansprüche

- 45 1. Aminophenol-Derivate der allgemeinen Formel (I) mit dem Substituenten X der allgemeinen Formel (II),



(I)



(II)

- 65 wobei wenigstens einer der beiden Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und wenigstens einer der beiden Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> steht für
- eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe,
  - eine C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppe,

- eine C<sub>1-4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe,
  - eine C<sub>3-4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe,
  - -CaH<sub>2a</sub>OC<sub>b</sub>H<sub>2b+1</sub> mit a = 1-3 und b = 1-3,
  - eine Allylgruppe,
  - ein Halogenatom,
  - -O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>,
  - CH=CH-COOZ mit Z = H oder ein physiologisch verträgliches anorganisches oder organisches Kation,
- und der andere Rest gegebenenfalls für Wasserstoff stehen kann, und in denen die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> stehen für
- Wasserstoff,
  - eine C<sub>1-3</sub>-Alkylgruppe oder
  - eine C<sub>1-3</sub>-Alkoxygruppe,
- und in denen A- steht für jeweils eine der Gruppen
- -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> mit x = 1-4,
  - -CH<sub>2-c</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>c</sub>- mit c = 1-2,
  - -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O- mit y = 1-4,
  - -O-(C<sub>n</sub>H<sub>2n-7</sub>(OH)<sub>z</sub>)-O- mit n = 1-10 und z = 1 oder, wenn n größer oder gleich 3 ist, = 2,
  - -O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>u</sub> mit u = 1-4 oder
  - -O-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O)<sub>v</sub>- mit v = 1-4,
- oder ein wasserlösliches Salz der genannten Verbindungen.
2. Aminophenol-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A für -CH<sub>2</sub>- steht.
  3. Verwendung von Aminophenol-Derivaten nach Anspruch 1 oder 2 als Entwickler-Komponente in Oxidationsfärbemitteln.
  4. Oxidationsfärbemittel für Keratinfasern, das als Entwickler-Komponente ein Aminophenol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 oder 2 und weiterhin übliche kosmetische Bestandteile enthält.
  5. Oxidationsfärbemittel für Keratinfasern nach Anspruch 4, das mindestens eine weitere Entwickler-Komponente enthält.
  6. Oxidationsfärbemittel für Keratinfasern nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine weitere Entwickler-Komponente, ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol, enthalten ist.
  7. Oxidationsfärbemittel für Keratinfasern nach einem der Ansprüche 4 bis 6, das mindestens eine Kuppler-Komponente enthält.
  8. Oxidationsfärbemittel für Keratinfasern nach einem der Ansprüche 4 bis 7, das mindestens eine Kuppler-Komponente, ausgewählt aus 2-Methyl-5-aminophenol, 1-Naphthol, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)propan und 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)phenol enthält.
  9. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten sind.
  10. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.

- Leerseite -